

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055245 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C25D**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2003/004155**

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2003 (16.12.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 362.0 18. Dezember 2002 (18.12.2002) **DE**

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**;
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **DE VOGELAERE,**

Marc [BE/DE]; Borkumer Strasse 17, 13581 Berlin (DE).
KÖRTVELYESSY, Daniel [DE/DE]; Hohefeldstrasse 6, 13467 Berlin (DE). **REICHE, Ralph [DE/DE]; Bulgenbachweg 15, 13465 Berlin (DE).** **ANTON, Reiner [DE/DE]; Bergahornstrasse 12, 47443 Moers (DE).**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): **CN, JP, US.**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): **europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).**

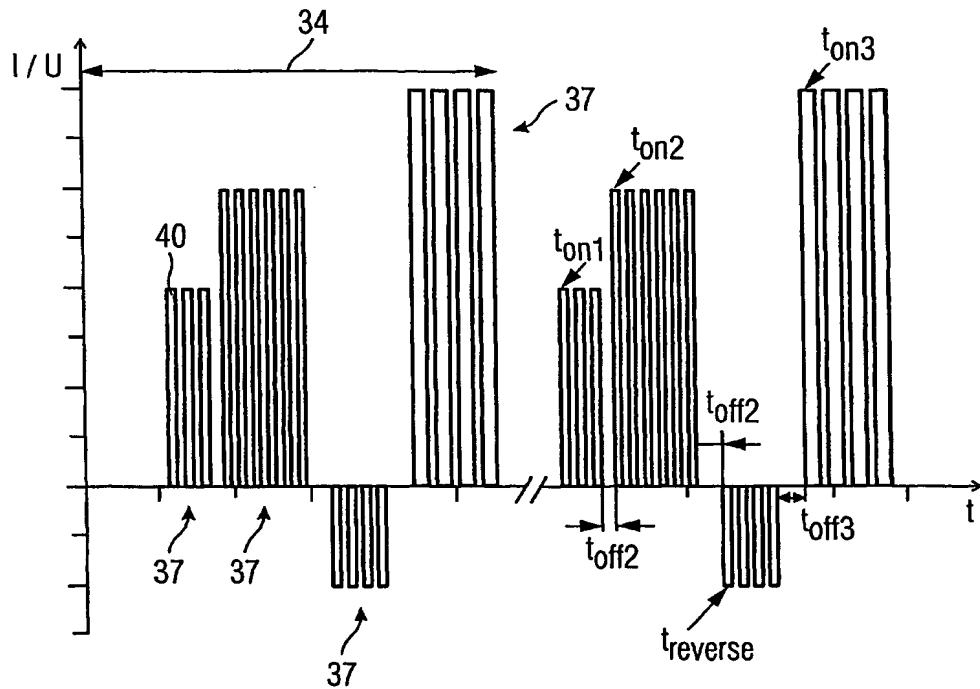
Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD FOR THE DEPOSITION OF AN ALLOY ON A SUBSTRATE**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM ABSCHEIDEN EINER LEGIERUNG AUF EIN SUBSTRAT**



(57) Abstract: In previously known electrodeposition methods, alloys can be deposited only badly on a substrate from the components thereof. The inventive method allows an alloy layer to be deposited on a substrate (13) by pulsing the current/voltage used for electrode position.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/055245 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Bisherige elektrolytische Abscheidungsverfahren können keine Legierungen nur schlecht aus den Bestandteilen auf ein Substrat abscheiden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Abscheiden einer Legierungsschicht auf ein Substrat (13) durch das Pulsen des zum elektrolytischen Abscheiden verwendeten Stroms/Spannung.

Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um Schichten auf einem Substrat aufzubringen. Dies sind z.B. Plasmaspritzen, 10 galvanische Abscheidung oder Aufdampfverfahren, u.a..

Ein Artikel von G. Devaray im Bulletin of Electrochemistry 8 (8), 1992, pp. 390-392 mit dem Titel „Electro deposited composites- a review on new technologies for aerospace and 15 other field“ gibt eine Übersicht über Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten.

Die DE 101 13 767 A1 offenbart ein elektrolytisches Plattierungsverfahren.

20 Die DE 39 43 669 C2 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Oberflächenbehandlung, bei dem eine Durchmischung der verwendeten Massenteile zur Beschichtung durch Schwingungsbewegung und/oder Drehbewegung 25 erfolgt, damit eine gleichmäßige elektrolytische Schicht abgeschieden wird.

Weitere elektrolytische Verfahren zur Beschichtung sind bekannt aus der GB 2 167 446 A, der EP 443 877 A1 sowie aus 30 dem Artikel von J. Zahavi et al in Plating and Surface Finishing, Jan. 1982, S. 76 ff. „Properties of electrodeposited composite coatings“ bei denen ungelöste Teilchen im Elektrolyten verwendet werden, um diese in der Schicht mitabzuscheiden.

35 In Electrochemical Society Proceedings Vol. 95-18, S. 543 ff. von Sarhadi et al. mit dem Titel „Development of a low

current density electroplating bath ..." ist die Verwendung von Bädern beschrieben, die Kobalt-, Nickel- oder Eisenverbindungen enthalten.

5 Die US-PS 6,375,823 B1 beschreibt eine elektrolytische Beschichtungsmethode, bei der eine Ultraschallsonde verwendet wird.

10 Die DE 195 45 231 A1 beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, bei dem ein Pulssstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird. Dies wird jedoch nur angewendet, um Alterungerscheinungen von Abscheidebädern zu verringern.

15 Die US 2001/00 54 559 A1 offenbart ein elektrolytisches Beschichtungsverfahren, bei dem gepulste Ströme verwendet werden, um die unerwünschte Entwicklung von Wasserstoff während elektrolytischer Beschichtungen von Metallen zu verhindern.

20 Die DE 196 53 681 C2 offenbart ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von einer reinen Kupferschicht, bei der ein Pulssstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird.

25 Die DE 100 61 186 C1 beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung, bei dem periodische Strompulse verwendet werden.

30 V. Sova beschreibt in dem Artikel „Electrodeposited composite coatings for protection from high temperature corrosion“ in Trans IMF 1987, 65, 21ff ein elektrolytisches Abscheidungsverfahren, bei dem im Elektrolyten ungelöste Partikel für die aufzubringende Schicht verwendet werden.

35 Ebenso ist die Anwendung von Pulssströmen beschrieben.

Mit den bekannten Verfahren aufgebrachte Schichten weisen unter den Bedingungen mancher Einsatzzwecke eine schlechte Haftung gegenüber dem Substrat auf. Ausserdem können nur Materialien einer konstanten Zusammensetzung abgeschieden

5 werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die obengenannten Probleme zu überwinden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Abscheiden

10 einer Legierung auf ein Substrat gemäß Anspruch 1.

Durch die Verwendung von gepulsten Strömen bzw. die Erzeugung von gradierten Schichten wird die Haftung von Schichten auf dem Substrat bzw. die Abscheidungsrate verbessert.

15

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen aufgelistet.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Figuren
20 näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 eine Vorrichtung, um das erfindungsgemäße Verfahren
25 durchzuführen, und

Figur 2 eine Sequenz eines Strom/Spannungspulses, die für ein erfindungsgemässes Verfahren verwendet wird.

30 Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 1 um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen.

In einem Behälter 4 sind angeordnet ein Elektrolyt 7, eine Elektrode 10 und ein zu beschichtendes Substrat 13.

35 Das zu beschichtende Substrat 13 ist beispielsweise eine Brennkammerauskleidung, ein Gehäuseteil oder eine

Turbinenschaufel aus einer Nickel-, Kobalt- oder Eisen-basierten Superlegierung einer Gas- oder Dampfturbine, die

aber auch schon eine Schicht auf dem Substrat (MCrAlY) aufweisen kann.

Das Substrat 13 und die Elektrode 10 sind über elektrische
5 Zuleitungen 19 mit einer Strom/Spannungsquelle 16 elektrisch
leitend verbunden. Die Strom/Spannungsquelle 16 erzeugt
gepulste elektrische Ströme/Spannungen (Fig. 2).

In dem Elektrolyten 7 sind die einzelnen Bestandteile einer
10 Legierung enthalten, die auf das Substrat 13 abgeschieden
werden sollen. So enthält der Elektrolyt 7 bspw. einen ersten
Bestandteil 28 und einen zweiten Bestandteil 31 einer
Legierung.

Durch geeignete Wahl der Prozessparameter (Fig. 2) werden die
15 Bestandteile 28, 31 auf dem Substrat 13 abgeschieden.

Ebenso können in der herzustellenden Schicht durch geeignete
Wahl der Prozessparameter Gradienten in der chemischen
Zusammensetzung erzeugt werden.

Beispielsweise wird auf das Substrat 13 eine Legierung MCrAlY
20 abgeschieden, wobei M für zumindest ein Element der Gruppe
Eisen, Kobalt oder Nickel steht. Die Einbringung der
Legierungselemente Cr, Al, Y und optional weitere Elemente
erfolgt entweder durch Zugabe geeigneter löslicher Salze zum
Elektrolyten oder durch Suspendierung von feinkörnigen,
25 unlöslichen Pulvern im galvanischen Bad, die sich als feste
Partikel abscheiden. Bspw. mindestens zwei Bestandteile sind
bspw. in Form von Salzen im Elektrolyt 7 gelöst.
Durch einen nachfolgenden thermischen Prozess kann die
Schicht homogenisiert oder verdichtet werden oder bestimmte
30 Phasen können in der Schicht eingestellt werden.

Eine Ultraschallsonde 22, die im Elektrolyten 7 angeordnet
sein kann und durch einen Ultraschallgeber 25 gesteuert wird,
verbessert die Hydrodynamik und die Durchmischung der
35 Bestandteile 28, 31 im Bereich des Substrats 13 und
beschleunigt den Abscheidungsprozess.

Die Schwingungsfrequenz liegt bspw. oberhalb 1 kHz.

Für zumindest einen, insbesondere für jeden Bestandteil 28, 31 der Legierung wird die Strom/ Spannungshöhe, die Pulsdauer und die Pulspause festgelegt.

5

Figur 2 zeigt eine beispielhafte Aneinanderreihung von Strompulsen 40, die sich wiederholen.

10 Eine Sequenz 34 besteht aus zumindest zwei Blöcken 37. In Figur 2 sind es vier Blöcke 37. Es können aber auch drei, fünf oder mehr Blöcke 37 sein.

15 Jeder Block 37 besteht aus zumindest einem Strompuls 40. In Figur 2 sind es drei, vier oder sechs Strompulse 40. Es können aber auch zwei, fünf oder mehr als sechs Strompulse 40 pro Block 37 verwendet werden.

20 Ein Strompuls 40 ist charakterisiert durch seine Dauer t_{on} , die Höhe I_{max} und seine Form (Rechteck, Dreieck, ...). Ebenso wichtig als Prozessparameter sind die Pausen zwischen den einzelnen Strompulsen 40 (t_{off}) und die Pausen zwischen den Blöcken 37.

Die Sequenzen können sich ebenfalls mit der Zeit ändern.

25 Die Sequenz 34 besteht bspw. aus einem ersten Block 37 mit drei Strompulsen 40, zwischen denen wiederum eine Pause stattfindet. Darauf folgt ein zweiter Block 37, der eine größere oder kleinere Stromhöhe aufweist, da er auf einen anderen Bestandteil 28, 31 abgestimmt ist, und besteht aus sechs Strompulsen 40. Nach einer weiteren Pause folgen vier Strompulse 40 in umgekehrter Richtung, d.h. mit geänderter 30 Polarität, um eine Korrektur der Legierungszusammensetzung, der Wasserstoff-Desorption oder eine Aktivierung zu erreichen.

Jeder Block 37 kann also eine verschiedene Anzahl von Strompulsen 40, Pulsdauern t_{on} oder Pulspausen t_{off} aufweisen.

Als Abschluss der Sequenz 34 folgt ein weiterer Block 37 mit vier Strompulsen.

Die Sequenz kann mehrfach wiederholt werden.

5 Die Einzelpulszeiten t_{on} betragen vorzugsweise
größenordnungsmäßig etwa 1 bis 100 Millisekunden. Die
zeitliche Dauer des Blocks 37 liegt in der Größenordnung bis
zu 10 Sekunden, so dass bis zu 5000 Pulse in einem Block 37
ausgesendet werden.

10

Die Belegung sowohl während der Pulsaufolgen als auch in der
Pausenzeit mit einem geringen Potential (Basisstrom) ist
optional möglich. Somit wird eine Unterbrechung der
Elektroabscheidung, die Inhomogenitäten verursachen kann,
15 vermieden.

Ein Block 37 ist mit seinen Parametern auf ein Bestandteil
28, 31 der Legierung abgestimmt, um die beste Abscheidung
dieses Bestandteils 28, 31 zu erreichen. Diese können in
20 Einzelversuchen bestimmt werden. Ein optimierter Block 37
führt zu einer optimierten Abscheidung des auf diesen Block
37 optimierten Bestandteils, d.h. die Zeitdauer und die Art
der Abscheidung wird verbessert. Die anderen Bestanteile
werden ebenfalls noch abgeschieden.

25 Diese Optimierung kann für zumindest einen weiteren, bspw.
alle, Bestandteile 31 der Legierung durchgeführt werden.
Somit wird die optimierte Zusammensetzung der Bestandteile
28, 31 erreicht.

30 Beispielsweise durch die Dauer der einzelnen Blöcke 37 kann
der Anteil der Bestandteile 28, 31 in der aufzubringenden
Schicht festgelegt werden.

Gradienten können ebenso in der Schicht zu erzeugt werden.
Dies geschieht dadurch, dass die Dauer des Blocks 37, die
35 Strom/Spannungshöhe oder die Anzahl der Pulse 40 pro Block,
der auf einen Bestandteil 28, 31 optimal abgestimmt ist,

entsprechend verlängert oder verkürzt wird (d.h. die Sequenz 34 wird verändert).

Eine Sequenz 34 kann auch verändert werden, wenn sich z.B.

die Abscheidungsrate eines Bestandteils 28, 31 mit der Zeit

5 aufgrund der schon abgeschiedenen Schicht verändert.

Ebenso können weitere Nichtlegierungsbestandteile, wie z.B.

Sekundärphasen, in dem Elektrolyten 7 enthalten sein und

abgeschieden werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Legierung mit zumindest zwei Bestandteilen als Schicht auf ein

5 Substrat (13),

das in einem Elektrolyt (37) angeordnet ist,

in dem (37) zumindest zwei Bestandteile (28, 31) der Legierung suspendiert und/oder gelöst sind,

wobei für das elektrolytische Abscheiden wiederholt

10 mehrere Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden,

die in einer Sequenz (34) zusammengefasst sind,

wobei die Sequenz (34) aus zumindest zwei verschiedenen Blöcken (37) besteht,

wobei ein Block (37) aus zumindest einem Strompuls (40) besteht, und

15 wobei ein Block (37) jeweils auf einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist,

um die beste Abscheidung des Bestandteils (28, 31) zu erreichen.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

25 der Elektrolyt (7) in mechanische Schwingungen versetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

30 dadurch gekennzeichnet, dass

eine Ultraschallsonde (22) in dem Elektrolyt (7) betrieben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

5 ein zum elektrolytischen Abscheiden verwendeter
Strom/Spannungspuls (40) bestimmt ist durch seinen
zeitlichen Verlauf,
der insbesondere eine Rechteck- oder Dreiecksform
aufweist.

10

5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

15 zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/Spannungspuls
(40) verwendet wird,
wobei sowohl positive als auch negative
Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden.

20 6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Block (37) bestimmt ist durch eine Anzahl von
Strompulsen (40), Pulsdauer (t_{on}), Pulspause (t_{off}),
25 Stromhöhe (I_{max}) und zeitlichem Verlauf.

7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
30 jeder Block (37) auf jeweils einen Bestandteil (28, 31)
der Legierung abgestimmt ist,
um die beste Zusammensetzung der Bestandteile (28, 31) zu
erreichen.

35

10

8. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

als eine Legierung eine MCrAlY-Schicht auf ein Substrat

5 (13) abgeschieden wird,

wobei M zumindest ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt
oder Nickel ist.

10 9. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

in einer herzustellenden Legierungsschicht Gradienten in
der Materialzusammensetzung erzeugt werden.

15

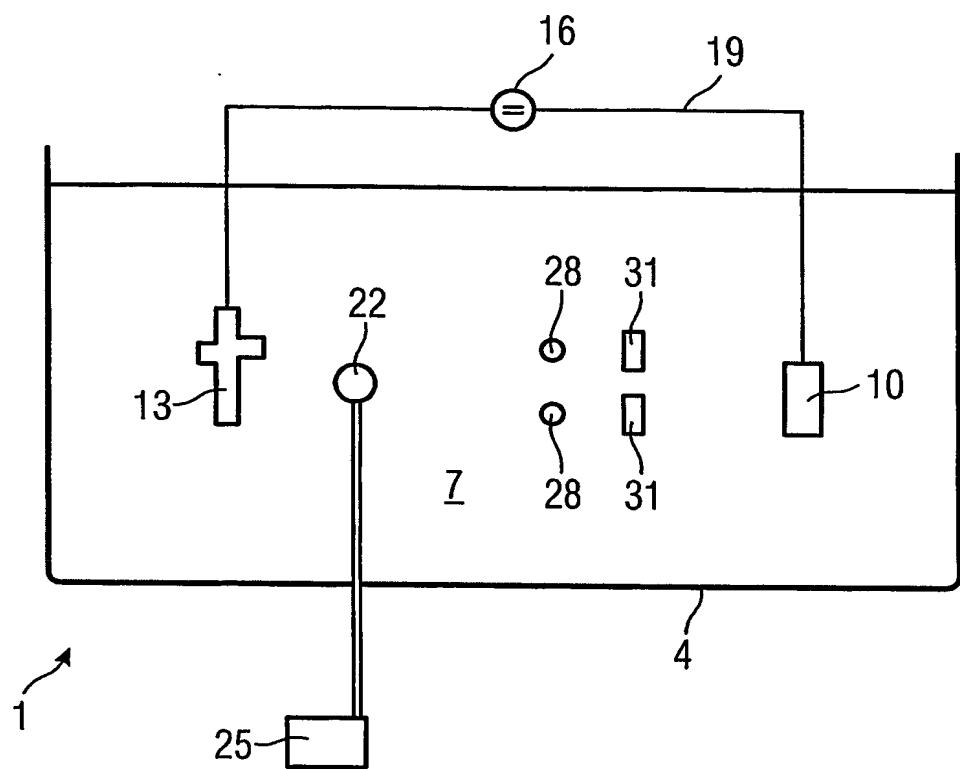
10. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

20 ein Basisstrom den Strompulsen (40) und/oder den Pausen
überlagert ist.

1/2

FIG 1



2/2

FIG 2

